





PRODUCTION OF ELEMENT**Publication number:** JP61139698 (A)**Publication date:** 1986-06-26**Inventor(s):** SUTEFUAN JIEE PURATSUTSUA**Applicant(s):** HOECHST CO AMERICAN**Classification:**

- international: *B41N3/00; B41N3/03; C25D11/06; C25D11/10; C25D11/30; C25D11/34; B41N3/00; B41N3/03; C25D11/02; C25D11/04; (IPC1-7): B41N3/00; C25D11/04; C25D11/10; C25D11/18; C25D11/30; C25D11/34*

- European: B41N3/03E; C25D11/06; C25D11/30; C25D11/34

Application number: JP19850276184 19851210**Priority number(s):** US19840680029 19841210**Also published as:** US4578156 (A) EP0184756 (A2) EP0184756 (A3) EP0184756 (B1)

Abstract not available for JP 61139698 (A)

Abstract of corresponding document: **US 4578156 (A)**

The invention provides an electrochemical process for applying a firmly bonded substantially insoluble metal oxide-organic complex on a metal surface by employing the metal as anode and a water-soluble polybasic organic acid plus a base as electrolyte. The polybasic acid may be a polyphosphonic acid, polyphosphoric and polycarboxyl acid, or polysulfonic acid and is advantageously polymeric. Polyvinyl phosphonic acid (PVPA) is a preferred electrolyte. Direct current is used. The insoluble metal oxide-organic complex formed is composed of anodic oxide combined with polyacid, which forms a protective layer on the metal of improved corrosion resistance. The metal oxide-organic complex is well-suited to bond light sensitive coatings thereto. The metal may be steel, aluminum or magnesium. The process is economical and the product novel.; Sufficient base is added to give the electrolyte a pH in the range of from about 3 to about 10.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-139698

⑪ Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和61年(1986)6月26日
C 25 D 11/10		7141-4K	
B 41 N 3/00		7529-2H	
C 25 D 11/30		7141-4K	
		7141-4K	
// C 25 D 11/34		7141-4K	
	1 0 1	7141-4K	
		7141-4K	
		7141-4K	審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 エレメントの製造方法

⑮ 特 願 昭60-276184

⑯ 出 願 昭60(1985)12月10日

優先権主張 ⑰ 1984年12月10日 ⑱ 米国 (US) ⑲ 680029

⑳ 発 明 者	ステファン・ジェー・ ブラツター	アメリカ合衆国ニュー・ジャー ジー・ニュー・ブランズウ イツ・ハミルトン・ストリート 106
㉑ 出 願 人	アメリカン・ヘキス ト・コーポレーション	アメリカ合衆国ニュー・ジャー ジー・サマーヴィル・ルー ト・202-206ノース (番地なし)
㉒ 代 理 人	弁理士 矢野 敏雄	

明 細 書

1 発明の名称

エレメントの製造方法

2 特許請求の範囲

1. 金属物品を洗浄し、次に水溶性有機酸又は2種又はそれ以上の水溶性有機酸-カルボン酸の場合には少なくとも三塩基性である-の混合物及び得られる溶液に約3〜約10の範囲のpHを与えるのに十分な量の塩基を溶かした水性有機電解溶液中で、前記有機酸を包含して前記金属物品の表面に結合される不溶性金属酸化物-有機錯体を形成するのに十分な電解条件下で、直流を用いて前記金属物品を陽極酸化することにより成るエレメントの製造方法。
2. 前記水溶性有機酸が、スルホン酸、ホスホン酸、磷酸、及び三塩基性又は高官能性カルボン酸及び前記のものの混合物から成る群から選択される特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 前記水溶性有機酸が、ベンゼン磷酸とホルムアルデヒドの縮合生成物、フイチン酸、ポリビニルホスホン酸、2-エチルポリ磷酸及びこれらの混合物から成る群から選択される特許請求の範囲第2項記載の方法。
4. 金属物品がアルミニウム又はその合金の1種から成る第3項記載の方法。
5. 前記塩基が、ナトリウム、リチウム、カリウム及びアンモニウムの水酸化物から成る群から選択される特許請求の範囲第1項記載の方法。
6. 金属物品が銅又はマグネシウムから成る特許請求の範囲第1項記載の方法。
7. 前記水溶性有機酸がニトリロトリ酢酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
8. 前記水溶性有機酸が、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
9. 前記水溶性有機酸が、ベンゼンホスホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物である特

許請求の範囲第1項記載の方法。

10. 前記水溶性有機酸が、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸とのコポリマーである特許請求の範囲第1項記載の方法。
11. 前記水溶性有機酸が、ポリビニルスルホン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
12. 前記水溶性有機酸が、ポリスチレンスルホン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
13. 前記水溶性有機酸がフィチン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
14. 前記水溶性有機酸がアルギニン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
15. 前記水溶性有機酸がポリ-*p*-ブチルベンゼンスルホン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
16. 前記水溶性有機酸がポリジイソプロピルベンゼンスルホン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
17. 前記水溶性有機酸がポリビニルホスホン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3)

項記載の方法。

25. 前記水溶性有機酸がポリデシルベンゼンスルホン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
26. 前記水溶性有機酸がポリアクリル酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
27. 前記水溶性有機酸がポリメタクリル酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
28. 前記水溶性有機酸がジエチレンジアミンペンタ酢酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
29. 前記水溶性有機酸がポリナフタレンスルホン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
30. 前記水溶性有機酸がエチレンジアミンテトラ酢酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
31. 前記水溶性有機酸がヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
32. 前記電解液溶液が2種又はそれ以上の有機

(5)

18. 前記水溶性有機酸がドデシルポリオキシエチレン誘導体である特許請求の範囲第1項記載の方法。
19. 前記水溶性有機酸がジノニルナフタレンジスルホン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
20. 前記水溶性有機酸が2,2'-ジニトロ-4,4'-スチルベンスルホン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
21. 前記水溶性有機酸がジイソプロピルポリナフタレンジスルホン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
22. 前記水溶性有機酸が2-エチルヘキシルポリ誘導体である特許請求の範囲第1項記載の方法。
23. 前記水溶性有機酸がドデシルナフタレンジスルホン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。
24. 前記水溶性有機酸がジ-*p*-ブチルナフタレンジスルホン酸である特許請求の範囲第1

(4)

酸の混合物を溶解している特許請求の範囲第1項記載の方法。

33. 前記有機酸が少なくとも約0.05%の濃度で存在し、前記電気分解が約1.0～約90 voltの電圧で行われ、最大電流密度が約1.0～約10 amper/dm²であり、電解時間が約0.08～約5分でありかつ電解液温度が約-2℃～約60℃である特許請求の範囲第1項記載の方法。
34. 付加的段階として、前記不溶性金属酸化物-有機錯体の表面に感光層が塗布される特許請求の範囲第1項記載の方法。
35. 感光層が0-キノンジアゾド、縮合芳香族ジアゾニウム化合物及びフोटポリマーから成る群から選択された増感剤を含有する特許請求の範囲第34項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、金属シートの表面を電解液で処理する方法に関する。生じる金属シートは、改良

(6)

された耐食性を有しかつ他の用途のうち就中平版用に適当である。平版印刷における支持体として使用する場合、特にアルミニウム又はその合金が選択されるならば、該金属シートは感光膜の付着力の改善、印刷版の印刷時間の長さの改善、画像部及び非画像部における印刷機による摩耗の減少、保存寿命の増大及び非画像部の親水性の改善を示す。

従来の技術

陽極酸化は、金属加工物が適当な電解液中の陽極で製造される電解法である。電流が陰極から電解液を流れて金属加工物に流れる際、金属表面は装飾性、保護性又は他の特性を有する酸化物の形に変わられる。陰極は金属又はグラフィットであつて、陰極における独自の反応は水素の発生である。この被覆は溶液側から金属の外側へと進み、最終的に形成される酸化物は金属に隣接している。要求される酸素は使用される電解液から生じる。

アルミニウム上の陽極酸化物の被覆は主要な

(7)

れる。

硝酸は最も広く使用される電解液であり、硝酸もまた周知である。アルミニウム酸化物の陽極皮膜は空気酸化表面層よりも硬い。

装飾性、保護性及び付着性を得るための陽極酸化は強電解液、すなわち硫酸及び硝酸を使用している。米国特許第2,703,781号は前記2種類の電解液の混合物を使用する。

米国特許第3,227,639号は、スルホフタル酸と硫酸との混合物を使用してアルミニウム上に保護及び装飾的な陽極被覆を製造する。米国特許第3,804,731号では硫酸と共に他の芳香族スルホン酸を使用する。

陽極酸化後の後処理としては、多数の方法によりシールして被覆の最終特性を決定する。純水を高温で使用してもよい。若干の酸化物は溶解されかつ容積の大きい水酸化物(又は水和酸化物)として孔の中に再沈殿されると考えられる。他の水性シーラントは金属塩を含有していて、その酸化物がアルミニウム酸化物と共に沈

2種類から成つていてもよい。一つは陽極酸化電解液が酸化物を溶解する能力を殆ど有しない場合に形成する所謂バリアー層である。このような被覆は事実上無孔性であり、その厚さは約 13 \AA /印加 volt に限定されている。この限界厚さに達すると、この厚さは継続的なイオン流又は電子流に対する有効なバリアーとなる。電流は低い漏れ値に落ち、酸化物の形成が止まる。この方法の場合には電解液として硝酸及び酒石酸が使用される。

電解液が多少とも酸化物に対する溶解作用を有する場合には、バリアー層はその限界厚さに達しない。つまり電流は流れ続けて“多孔”酸化物構造を形成する。多孔性被覆は十分に厚くてよい：数十マイクロメートルまであつてよい。しかし薄いバリアー酸化物層は常に金属酸化物界面に存在している。

電子顕微鏡検査によれば、金属酸化物界面に対して一般に垂直な酸化物層のいたるところに無定形酸化物の最密充填された小セルが認めら

(8)

されることもある。

米国特許第3,900,370号は、陽極酸化アルミニウム又は陽極酸化アルミニウム合金を腐食から保護するために、カルシウムイオン、2価金属と共に錯化する水溶性ホスホン酸から成るシーラント組成物を使用する。シーラントとしてはポリアクリルアミドが提案されている。

米国特許第3,915,811号は、有機酸(酢酸、ヒドロキシ酢酸又はアミノ酢酸)を硫酸と硝酸との混合物に加えて、前記のように形成された陽極アルミニウム被覆を電気メッキするための電解液を製造する。

米国特許第4,115,211号は、A.C.又は重ねA.C及びD.Cによつてアルミニウムを陽極酸化し、この際電解液は水溶性酸及び重金属の水溶性塩を含有する。水溶性酸はシュウ酸、酒石酸、クエン酸、マロン酸、硫酸、硝酸、スルファミン酸又は硼酸であつてよい。

米国特許第3,988,217号は、保護的、装飾的又は耐食的用途に使用するアルミニウムを

(9)

陽極酸化するために、第四級アンモニウム塩、又は脂肪族アミン及び水溶性熱硬化性樹脂を含有する電解液を使用する。

平版印刷版用支持体としての陽極酸化アルミニウムの利点は、早くから認識されていた。電解液として硫酸、磷酸、これらの混合物又はこれらのいずれかを順次に使用する方法はすでに提案されている。陽極酸化に先行してシートは機械的、電気化学的又は化学的に粗面化されてもよい。被覆に付着力を、非画像部に親水性を与えるためには、感光層の塗布前の下被覆の必要が認識された。米国特許第3,181,461号は陽極酸化の次に水性アルカリ珪酸塩処理を用いる。

米国特許第2,594,289号は、多孔陽極皮膜は平版印刷用に適当であるが、無孔陽極膜は適当ではないと記載している(Col. 1, 42~54行)。それというのも“多孔膜は版の非画像部により良好な水受潤性表面を与えかつ画像形成物質を孔から貫通させることによつて表面

に有効に結合させるからである”としている。

米国特許第3,511,661号(その後放棄)は、水性磷酸中で陽極酸化される平版印刷面用アルミニウムシートを記載しており、該シートは平均直径約200Å~700Åの多孔を有するセル及び磷酸アルミニウム10~200mg/m²を有する表面を有する酸化アルミニウムのセル状パターンを有する陽極皮膜を有している。

米国特許第3,658,662号は、親水化法を達成するために洗浄し、エッチしたアルミニウム板を電気化学的に珪酸塩化することを記載している。

米国特許第3,902,976号では、平版PS版の支持体として適当な親水性の耐摩耗性及び耐食性層を形成するために、常法により陽極酸化されたアルミニウムシートを珪酸ナトリウムの水性溶液中で電解的に後処理する。

米国特許第4,002,670号では、感光層を直接適用することのできる陽極酸化物の多孔表面を形成するために、多塩基酸例えば硫酸と、

01

02

高濃度の芳香族多塩基スルホン酸例えばスルホフタル酸との混合物の水性溶液中でアルミニウムシートの陽極酸化を行う。

米国特許第4,090,880号には、洗浄アルミニウムシートを、先づ中間層物質、例えばアルカリ珪酸塩、第N-b族の金属の弗化物、ポリアクリル酸又はアルカリジルコニウム弗化物で被覆し、次に水性硫酸中で常法で陽極酸化することから成る2段階法が記載されている。ジアゾ増感剤でオーバーコートする場合には保存寿命が増大されると言われる。

米国特許第4,153,461号では、常法で少なくとも0.2μmの厚さに陽極酸化した後、40~95℃の温度で水性ポリビニルホスホン酸を用いて後処理を行う。この処理によつて、次に適用される感光層の良好な付着、十分なる保存寿命及び露光及び現像後の非画像部の良好な親水化ならびに長い印刷時間が得られる。

また、参考としてここに挙げる米国特許第4,383,897号、同第4,399,021号、同第

4,448,647号及び同第4,452,674号も、関連する電気分解法を記載している。

発明の解決しようとする問題点

前記構造の板は、特に感光層がジアゾ化合物である場合には、相当な商業的成功を得た。しかしながら若干の改良点はなお所望される。このような改良点には、不時の被覆ボイド及び印刷機での不測の早期画像破損の除去、印刷機におけるもつと速くて、信頼できる^{ロールアップ}感度及び他の矛盾点の除去が含まれる。なお一層長い印刷寿命ならびに感光層を塗布するためのシーリング又は後処理の二次的作業を伴う慣用の陽極酸化よりもさらに経済的な方法も所望される。

保護的及び装飾的用途の場合には、公知陽極酸化法よりも改良された耐食性及び製造上の節約が望ましい。

問題点を解決するための手段

本発明により、陽極として金属を用い、電解液として水溶性の有機多塩基酸組成物を使用して金属表面上に、固く結合される不溶性金属酸

03

04

化物-有機錯体を適用するための電気化学的方法が提供され、この際該電解液はpH範囲約3～約10を有する電解液を与えるために十分な量の相溶性塩基を含有する。多塩基酸はポリホスホン酸、ポリリン酸、ポリカルボン酸又はポリスルホン酸であつてもよく、有利にはポリマーである。ポリビニルホスホン酸(PVPA)は好ましい電解液である。直流を使用する。形成される不溶性金属酸化物-有機錯体は、多酸と結合された陽極酸化物から構成され、このものは改良された耐食性を有する金属上に保護層を形成する。金属酸化物-有機錯体は感光層をこのものに結合するのに好適である。平版支持体として使用する場合には、保存寿命、平版特性及び印刷寿命は先行方法の生成物よりも改良される。

正式には、本発明は、金属物品を清浄し、次に水溶性有機酸又は2種又はそれ以上の水溶性有機酸-カルボン酸の場合には少なくとも三塩基性である一の混合物及び得られる溶液に約3～約10の範囲のpHを与えるのに十分な量の塩

基を溶かした水性電解溶液中で、前記有機酸を包含して前記金属物品の表面に結合される不溶性金属酸化物-有機錯体を形成するのに十分な電解条件下で直流を用いて前記金属物品を陽極酸化することより成るエレメントの製造方法を提供する。本発明による生成物の表面の分析によつて同生成物が大体において無孔性であることがわかる。

本発明による電気化学的処理の施される金属支持体は先づ清浄する。清浄は金属及び最終目的に適当な広範囲の溶剤又は水性アルカリ処理によつて行うことができる。

代表的アルカリ脱脂処理：アルカリ、すなわち水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、磷酸三ナトリウム、珪酸ナトリウム、水性アルカリ性界面活性剤を含有する熱水性溶液を包含する。この種類の適当な組成物はリドレン(Ridolene) 57〔ペンシルバニア州在アンヒエム・プロダクツ(Amchem Products)製〕である。トリクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエ

03

04

タン及びペルクロロエチレンを使用する溶剤脱脂は、最近環境条件及び健康条件のためにあまり人気がない。溶剤脱脂は浸漬、噴霧又は蒸気洗浄によつて行う。適当な金属には、銅、マグネシウム、又はアルミニウム又はその合金が含まれる。就中アルミニウム合金1100, 1050, 3003及びA-19〔アルコア(Alcoa)及びコンソリデイテッド・アルミニウム・カンパニー(Consolidated Aluminum Company)から得られる〕は平版支持体として使用することができる。平版用合金の代表的分析は次のとおりである(重量%)：

合金	Al	Mg	Mn	Fe	Si	Cu
1100	99.2	—	—	.375	.375	.05
3003	99.0	—	.7	.15	.2	.05
A-19	98.3	.9	—	.375	.375	.05

合金の特定の化学的組成が有機電解液の電着効率に影響を及ぼすものと思われる。また普通分析されない他の成分も影響を有する。

金属表面は平滑化又は粗面化してもよい。常

用の粗面化法を使用することができる。該方法は、アルカリ又は酸浴液中での化学的エッチングに限定されることなく、金属ブラシを用いる乾式摩耗、ブラシ及び研磨粒子のスラリーを用いる湿式摩耗による研磨、ボール研磨及び電気化学的研磨を包含する。これらすべての方法は当業界周知である。表面の粗さ及びトプグラフィー(topography)はこれらの方法のそれぞれに関して変化する。本発明の実施により最良の結果を得るためには、清浄表面を空気酸化物の形成前に直ちに電解的に処理しなければならない。予め清浄し、脱脂しかつ場合によつては粗面化した板の電着用有機電解液中での浸漬前に、該板をエッチして空気酸化物を除去しなければならない。このようなエッチングは酸及びアルカリを包含する公知エッチング法及び前記のものを用いる電解処理と次の洗浄によつて行うことができる。空気酸化物の除去方法は、硝酸/クロム酸溶液のようなエッチング剤を用いる該板の剝離である。清浄及び粗面化(この工

程が所望される場合)及びエツチングの直後に、金属表面を水で洗浄し、なお湿潤している間に電解処理を施すのが好ましい、しかし有用な生成物は前記予防手段を正確にとらなくとも得られる。

所望の場合には、清浄及び粗面化後に金属を、本発明の有機電解液の電着前に場合により常法によつて陽極酸化してもよい。

本発明による耐食性の改善のために適当な有機電解液としては、少なくとも三塩基性で、モノマー及びポリマーであるスルホン酸、ホスホン酸、磷酸及びカルボン酸及び前記のものの混合物の水性溶液がある。特定の電解質には、ニトリロトリ酢酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゼンホスホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物(ポリベンゼンホスホン酸)、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸との種々の分子量のコポリマー、メチルビニルエーテルとマレイン酸とのコポリマー、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、

フィチン酸、アルグイン酸、ポリ- α -ブチルベンゼンスルホン酸、ポリイソプロピルベンゼンスルホン酸、ポリビニルホスホン酸、ドデシルポリオキシエチレン磷酸、ドリデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸-2, 2'-ジニトロ, 4, 4'-スチルベンジスルホン酸、ジイソプロピルポリナフタレンジスルホン酸、2-エチルヘキシルポリ磷酸、ドデシルナフタレンジスルホン酸、ジ- α -ブチルナフタレンジスルホン酸、ポリデシルベンゼンスルホン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ジエチレンジアミンペンタ酢酸、ポリナフタレンスルホン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、及び前記のものの任意の混合物が包含される。前記電解質のすべては水溶性である。

平版用の場合には、高度の親水性及び画像の安定付着が必要である。好ましい電解質には、ベンゼンホスホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸との低分子量コポリマー、メチルビニルエーテルとマレイン酸とのコポリマー、ポリビニルスルホン酸、フィチン酸、ポリビニルホスホン酸、ドデシルポリオキシエチレン磷酸、ジイソプロピルポリナフタレンスルホン酸、2-エチルヘキシル磷酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ヒドロキシエチレンジアミントリ酢酸及び任意の前記のものの混合物が含まれる。

特に平版用に最も好ましい電解質には、ベンゼンホスホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、フィチン酸、ポリビニルホスホン酸、2-エチルヘキシルポリホスホン酸及び任意の前記のものの混合物が包含される。

例えばフィチン酸は、ポリビニルホスホン酸と混合されると極めて適当な電解質混合物を与える。

電解質の濃度、使用される電気分解の条件例えば電圧、電流密度、時間、温度すべてが被覆金属の特性を決定する上で重要である。

これらのパラメーターの特定の組合せは、当

業者の意図する目的に関して所望される正確な表面構成に依存して当業者によつて決定することができる。本発明により使用される電解液は、約3〜約10の範囲のpHを有する溶液を与えるのに十分な量の相溶性塩基を含有する。もつと好ましい範囲は約4〜約8であり、最も好ましい実施態様は約6〜約7の範囲である。極めて高いpH及び極めて低いpHは、陽極層の不希望の溶解の原因となる。pHが中性に近くなればなる程、それだけ酸成分と金属シート加工物との結合が弱くなる。さらに、該加工物を陽極酸化処理後に洗浄する必要がない。金属結合が増大するにつれて、陽極層における酸成分の混入が改善される。この結果は、前記のように調製した支持体を用いて製造した平版の増大された印刷時間の長さとなつて現われる。本発明の思想において有用な適当な塩基の無限定的例には、水酸化物例えばナトリウム、リチウム、カリウム及びアンモニウム水酸化物が含まれる。硬質陽極層は酸化アルミニウムの溶解度の増大により、

前記pH範囲で形成されるものと思われる。

電着皮膜の結合は、陽極酸化後先行技術の熱浸漬を用いる場合よりもはるかに強い。1.0NのNaOH溶液はこのように熱的に付着された被覆の大部分を除去するが、本発明による電着皮膜は事実上除去せず、従つて同皮膜は同等の又はもつと弱い腐食性を有する試薬中で不溶である。

平版用の場合には、板を金属酸化物-有機鉛体の電着後及び感光層の塗布前にテストする。該板に湿式又は乾式でインキを着ける、後者のテストはより一層厳格である。インキ着け後に板を流水下に洗浄するか又は水を噴霧しかつ軽く摩擦する。インキ除去の容易さ及び完全さが板表面の親水性を示す。

代表的には、本発明により製造された板は、乾式的にインキ着けしかつ100℃でオープンで焼付けても、インキを遊離して全部流す。反対に、陽極酸化されない又は常法により陽極酸化されかつポリビニルホスホン酸の水性溶液中

四

変数を有する若干のパラメーターは最良の効果を有する上でより一層重要であつた。これは次でより詳細に記載する。

代表的な電着試験において時間の増大された一連の現象を記載することができる。例えば電解液として、水酸化ナトリウムでpH=8に滴定した濃度1.5%のポリビニルホスホン酸を、温度23℃、直流60Vで使用し、陽極としては洗浄しかつエツチした銘柄1050のアルミニウム板を用い、反対電極としては炭素棒を使用した。

表面皮膜から成るアルミニウム酸化物-鉛体は初めは極めて急速に形成する。電着1秒後には、皮膜は0.12 μ mの厚さを越える。3秒後には厚さは最高0.17 μ mまでであり、5分で0.20 μ mの値へとレベルアップが始まつている。120秒後にも層厚の注目すべき増大はない。

電圧は電着時間を通して大体において一定に保つ。

アンペア数は主要な変数ではないが、選択さ

で熱浸漬の施された板は、あまり厳格でない条件下でも老化されると不可逆的に汚れる。

インキ着けテストを用いる際には、感光層を有する板及び同層を有しない板を種々の時間及び温度で老化させかつ親水性の保留について検査する。種々のジアゾ層を塗布した板を、老化によつて段階的一致性(stepwedge consistency)、解像力、バックグラウンドの親水性の保留及び現像の容易さについて検査した。適当な感光性物質は次下に記載する。

最後に、平版用の場合、対照を含む板を印刷機にかける。上部摩擦、網点の鮮鋭さ、段階的ロールバック、ロールアップ(roll-up)の速度及び清潔さ、及び印刷時間の長さに関する相違を観察する。一般に、濃度、時間、温度、電圧及び電流密度の広い範囲内で電着された板は、いづれの場合にも先行技術の板よりも優れていて、変数に関する批評は殆どない。しかし本発明の範囲内では、若干の変数は他の変数よりも一層重要であることが立証され、これらの

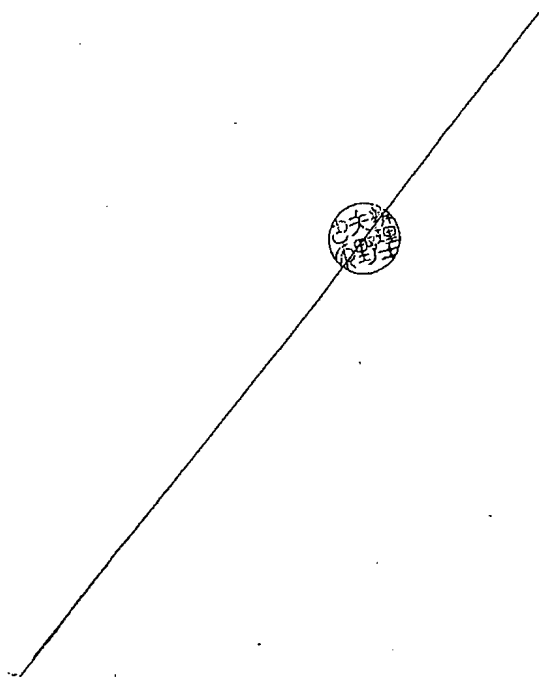
四

れた他の条件、特に電圧及び電解液の濃度によつて設定される。アンペア数は、電解の開始後極めて短時間に減少し始める。

この事態は、継続電流を限定する電着バリエーション層が、金属酸化物-有機鉛体から形成されることから成る自己限定法の事態である。前記限定は、最大膜厚が13~16 μ m/volt(イオンスパッタリングを伴う代表的表面分析法(即ちオーガー(Auger)分析)によつて実測)である陽酸陽極酸化の場合のように厳格ではない。

種々の電圧及び時間での実験により、金属表面上の金属酸化物-有機鉛体皮膜はコンデンサーとして作用する。電解の間に耐電圧が超えられない限り、重量は時間と共に増加せず、皮膜は破壊されない。耐電圧を超過すると、皮膜の穿孔が起ると共に皮膜結合性を失う。この事態は状況を表現すると考えられるけれども、それは推測にすぎず、本発明の有効性はそれに依存しない。前記の破壊は、主として70volt(破壊が急に起る最低電位)の電圧の作用である。し

かし時間が250秒を超えて延長される場合には、30 voltでも若干の破膜が観察される。



27

電流移動能力は濃度と共に急速に増大し、その結果工程時間はより一層短くなりかつ電圧はより一層低くなる。

1~5%の間では生成物の特性に関して殆ど相違がないように見えるが、30%でも、電解質の高粘度にも拘らずなお特徴的特性が得られる。また、一定電圧の場合、濃度の増大と共に皮膜形成速度は減少する。得られた特性、加工の容易さ、得られた皮膜厚さ及び電解液のコストを考慮すると、好ましい濃度範囲は約0.8~約5%である。

形成された不溶性金属氧化物-有機錯体皮膜の単位面積当りの重量と、使用された直流電圧との間には、かなり比例した関係が存在する。約5 volt を越えるすべての電圧で、形成される電着皮膜は先行技術よりも優れた耐食性及び平版特性を与える。

電圧が上昇して70 volt (DC) になると、皮膜の耐電圧を超過して皮膜が穿孔されるような皮膜の結合性の損失に起因すると思われる結

果を生じる。従って破膜の条件の境界は、選択された方法変数に依存する。この境界内で、前記手順によつて順調にテストすると、本発明方法の実施及び相応する生成物の獲得にとつて最も有利な条件が存在する。しかし、比較的重要でない、はるかに広い範囲内では、先行技術の改良物たるすべての生成物が得られる。

使用することのできる電解液の濃度は、約0.01%から飽和までの範囲であり、電解質の化学的構造にはあまり依存しない。低濃度を目的とする場合には、約30%を越える溶液は実現不可能である。0.001%のポリビニルホスホン酸の場合溶液導電率は極めて低く、例えば61,000 Ω である。しかし、0.05%の濃度でも、金属氧化物-有機錯体皮膜は形成され、このものは先行技術の代表的生成物、例えば常法で硫酸酸化し、次に第2工程としてポリビニルホスホン酸の溶液中で熱的にシールしたアルミニウム板よりも優れた耐食性、耐老化性、親水性及び平版特性を与える。

28

果を生じる。つまり耐食性は70 volt 未満での作業によつて得られる。

該方法の場合直流が要求されるが、交流を用いてもよい。またパルス直流を使用することもできる。特にパルス発生器からの方形波が有用である。

固定電圧によるアンペア数は、電着開始時に最大であり、金属表面に金属氧化物-有機錯体皮膜が形成されて電流移動能力を減じるので時間と共に減少する。前記アンペア数は30秒以内に減少して、継続電流の消費量が最小になるレベルになった。これは加工の節約における大きな因子である、それというのも所望の有用な皮膜はすでに付着されているからである。

ポリビニルホスホン酸及び水酸化ナトリウムの1.5%溶液 ($pH=6$) の場合には、アンペア数は約10 amp/dm² に衝撃的に上昇し、次に5秒後には約0.1 amp/dm² に減少した。極めて低い電流レベルへのこの減少は、本発明による有機電解質を用いる方法に特有である。反

対に、前記強電解質を用いる普通の陽極酸化の場合には、電流は遅く減少し、方法の平衡のために約10～15アンペアのレベルで存続する。

このようにアンペア数は電解質の本性による従属変数であり、濃度及び電圧は独立変数である。約1 amp/dm²～約5 amp/dm²の電流密度は有利な方法作業条件に特有である。

方法を行う際の温度は、約-2℃(電解質の凝固点に近い)～約60℃の範囲にあつてよい。表面硬さ、画像付着力、親水性及び老化性のテストによると最良の結果は10℃で得られる。しかし10℃から室温及び40℃までの性能の低下はあまり大きくない。極めて低い温度での作業は、費用のかかる冷却能力を要するであろう。従つて約10℃～35℃の温度範囲が好ましく約20℃～25℃の作業温度は、作業の節約及び最小の性能損失のためになお一層好ましい。

金属酸化物-有機錯体皮膜の80%以上は、電着の初めの5秒以内に形成される。5分を越

える時間は、もはや皮膜は形成されないので平版用に有利ではないが、電圧が前記のように低い限りは有害ではない。約0.16～約1分の時間範囲が好ましい。

作業の観点からいえば、短い時間、低い温度(室温は補助的加熱又は冷却を殆ど要しない)及び低い電流消費量は、先行技術の方法に特有な支持体の熱処理を伴う従来の陽極酸化と比べてすべて有利な節約因子である。

本発明による金属酸化物-有機錯体皮膜上に塗布して印刷版を製造するために適当な感光性組成物は、イミノキノンジアジド、O-キノンジアジド及び芳香族ジアゾニウム化合物の縮合生成物ならびに適当な結合剤を含む。このような増感剤は、米国特許第3,175,908号、同第3,046,118号、同第2,063,631号、同第2,067,415号及び同第3,867,147号に記載されているが、一般には最後の特許明細書に記載された組成物が好ましい。さらにエチレン系不飽和モノマーをベースとして光重合開

例

始剤有し、マトリックスポリマー結合剤を含有していてもよい光重合体系も適当である。またポリビニルシンナメートような光二量化系及びジアリルフタレートプレポリマーをベースとする同様の系も適当である。このような系は米国特許第3,497,356号、同第3,615,435号、同第3,926,643号、同第2,670,286号、同第3,376,138号及び同第3,376,139号に記載されている。

本発明で使用するこのできる前記の特定の感光系が当業界で常用されていることは強調されなければならない。すべての組成物が有用であるけれども、一般には、ジアゾ化合物が金属酸化物-有機錯体に最良に付着しかつ印刷で高い解像力を示すので、ジアゾ化合物が好ましい。

次の非限定的実施例により本発明を説明する。

実施例

スラリーブラッシングを施した平版用銘柄3003アルミニウム合金の2個の切断材を、1Nの水酸化ナトリウム溶液中で30秒間処理し、

例

室温で蒸留水を用いて洗浄した。前記切断材を次の電解質溶液の1つでそれぞれ陽極酸化する:

1) ポリビニル磷酸の1重量%水性溶液(pH 2)

2) 濃水酸化アンモニウム(29%)で約6.5のpHに滴定したポリビニル磷酸の1重量%水性溶液。

このように処理した該切断材に、適当な溶剤組成物中の次下の感光性組成物を回転塗布する:

H ₃ PO ₄ (85%)	0.297%
ポリビニルアセタール樹脂	6.197%
ペラーアゾフエニルアミン	0.050%
(露光指示薬)	

緑色分散液	3.166%
青色分散液	3.166%

3-メトキシ-4-ジアゾ-ジフェニル
アミンスルフェートと4,4'-ビスメトキシ
メチルジフェニルエーテルとの重縮合成 2.648%
物(メソチレンスルホネートとして沈殿)
乾燥塗膜重量は約750 mg/m²である。

このようにして製造した平版印刷板を、バーキイ・アスカ（Berkey Ascor）露光装置により適当なフォトマスクによつて、スタウファ（Stauffer）露光スケールのベタ段階7が得られるまで露光する。同板をエンコ・ネガチブ・サブトラクティブ・ジベロッパー（Enco Negative Subtractive Developer）で現像し、エンコ・サブトラクティブ・フィニッシャー（Enco Subtractive Finisher）で処理する

〔両剤ともニコー・ジャーシー州

サマービル（Somerville）在 アメリカン・ヘキスト・コーポレーション（American Hopchst Corporation）製〕

両切断材を破壊条件（過剰圧縮板圧力及び研磨インキを用いる）下でミール（Miehle）印刷機にかける。次の印刷条件を用いる：無被覆紙素材、pH 4.35を有するインキつぼ磨液、相対湿度53%、非アルコール性湿し装置。

印刷されたスタウファ－露光インシケータに

おける密度変化により、切断材（2）の磨耗は切断材（1）よりも46%少ない。このテストの反復によつて38%の磨耗の改善が認められる。これらの2つの試験値を平均すると、切断材（1）の試料と比べて切断材（2）の試料の印刷性能の改善は42%であることが判る。従つて電解質溶液の高い方のpHで陽極酸化した切断材は、低い方のpHで製造した切断材と比べて改善された印刷性能を与えると結論される。

代理人 弁理士 矢野 敏 雄

